

BT

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04096026 A

(43) Date of publication of application: 27 . 03 . 92

(51) Int. Cl

G02F 1/35

// C09K 9/02

(21) Application number: 02211637

(71) Applicant: TEIJIN LTD

(22) Date of filing: 13 . 08 . 90

(72) Inventor: TAKEYA YUTAKA

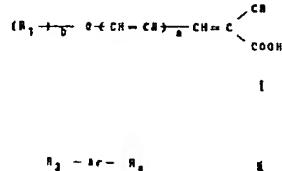
(54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the element having a wide application range in a nonlinear optical field by forming the element of the solid soln. of a carboxylic acid compd. and arom. deriv. which are respectively expressed by specific formulas.

CONSTITUTION: This solid soln. has characteristic 1:10 to 10:1 molar ratio of the carboxylic acids of the formula I and the arom. deriv. of the formula II having a substituent in symmetry. The molar ratio is preferably 1:5 to 5:1 if the compd. of the formula is the carboxylic acid contg. an indole ring. The formation of the solid soln. is executed by mixing in the form of a melt or solid phase or in a suitable solvent. Such solvents are preferably alcohols, such as ethanol, and cyclic ethers, such as dioxane.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

平4-96026

⑬Int.Cl. 5

G 02 F 1/35
// C 09 K 9/02

識別記号

504

庁内整理番号

Z 7246-2K
8930-4H

⑭公開 平成4年(1992)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮発明の名称 非線形光学材料

⑯特 願 平2-211637

⑰出 願 平2(1990)8月13日

⑱発明者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑲出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳代理人 弁理士 前田 純博

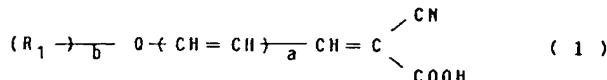
明細書

1. 発明の名称

非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)



但し、式中 θ はインドール残基又は炭素数5～14の芳香族酸基を表わし、 R_1 は同一若しくは異なり $R_{11}NR_{12}$ で表わされるアミノ基： $R_{13}-O-$ で表されるアルコキシ基： $R_{14}-S-$ で表されるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基： $-COOR_{15}$ もしくは $-OCOR_{16}$ で表されるエステル基： $-COMR_{17}$ R_{18} もしくは $-H$ $(R_{19})COR_{20}$ で表わされるアミド基： R_{21} で表わされる炭化水素基；または、水素原子；を表わし； θ がインドール残基を表わすとき b は1であり、 θ が上記芳香族残基を表わすとき b は0である。

〔き b は2であり、 a は0、1又は2である。〕
で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式(2)



(2)

式中、 Ar は炭素数6～14の芳香族基を表し、
 $-R_3$ はシアノ基、ニトロ基、 $R_{31}-CO-$ で
表わされるケトン基、または $R_{32}-SO_2-$ で
表されるスルフォニル基を表し、 $-R_4$ は、
 $R_{41}NR_{42}$ で表されるアミノ基、 $R_{43}-O-$ で
表されるアルコキシ基、または、 $R_{44}-S-$ で
表されるアルキルチオ基を表す。なお
 R_{31} 、 R_{32} は炭素数1～4のアルキル炭化水素、
ハロゲン置換アルキル炭素水素、を表す。
 R_{41} 、 R_{42} は、水素、または、炭素数
1～4の炭化水素基を表し、 R_{43} 、 R_{44} は、
炭素数1～4の炭化水素基を表す。 R_3 と
 R_4 は相互に、バラ位、または、ペリ位に位
置する。

で表される芳香族誘導体との固溶体からなるこ

とを特徴とする非線形光学材料

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料分野、さらに詳細には、大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えば、レーザー光のような強い光電場を、物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長に変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるバラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合、などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ／情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あ

るために、有機物では、分子のレベルでは、大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階では、その大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故に、より安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために、光学素子として、二次の非線形光学効果が全く発現されないという大きな問題点があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に、共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは、有利でないことが多い。

例えば下記式(1)で示されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、更にインドール環に種々の置換基を導入する

るいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、

LiNbO_3 を中心とし、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指標が余り大きくなき事、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性がおおきい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うことなどの欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。これは、有機物の応答が主として、π電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ、応答速度も大きいことが確かめられ、報告されている。例えば、エイ・シー・エス・シンポジウム・シリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol.233, 1983)に数多くの報告がなされている。本発明で、問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顯在化しない。この理由

ことで、分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際には、その分子分極の大きさの為に反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服する為に本発明者は先に分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させる事に成功し、既に光学活性のキラル構造を利用する発明として出願した(特願昭63-72081号、特願昭63-72080号)。キラルな基の導入以外にこのような非対称な構造を結晶固体に誘起させることは通常ではなかなか難しく、水素結合の導入や、非励起状態での双極子の低下を計り、相互の安定化を試みる検討がなされているが、材料に限定される事が多く一般的な技法にはなっていないのが現状である。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表

的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(HNA)がある。この化合物は、本来大きい分子非線形感受率を有するロ-ニトロアニリンが、分極効果で、結晶化に際して、反転対称中心を形成する為に、メチル基を導入することで、この形成を抑制するために開発された材料である。この様に電子供与基と電子受容基とが相互に芳香環を中心に対象の位置にある時には、その電子の流れの効果の為に、本質的に大きい非線形光学性能が予測されるにも関わらず、上の理由により、実際に非線形光学、特に二次の非線形光学特性が発現することが著しく困難になる事が多い。

本発明はかかる欠点を改良すべく達成されたものであり、さらには本発明のある部分は双極子の相互の寄与の組合せを勘案することにより非対称構造を発現させることにより達成されたものである。

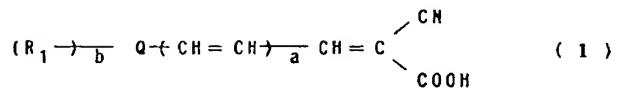
即ち本発明は、

1. 下記一般式(1)

— R_3 はシアノ基、ニトロ基、 $R_{31}-CO-$ で表わされるケトン基、または $R_{32}-SO_2-$ で表わされるスルフォニル基を表し、— R_4 は、 $R_{41}NR_{42}$ で表されるアミノ基、 $R_{43}-O-$ で表されるアルコキシ基、または、 $R_{44}-S-$ で表されるアルキルチオ基を表す。なお $R_{31}-$ 、 $R_{32}-$ は炭素数1～4のアルキル炭化水素、ハロゲン置換アルキル炭素水素、を表す。 R_{41} 、 R_{42} は、水素、または、炭素数1～4の炭化水素基を表し、 R_{43} 、 R_{44} は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。 R_3 と R_4 は相互に、バラ位、または、ベリ位に位置する。

で表される芳香族誘導体との固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料である。

一般式(1)において θ は炭素数5～14の芳香族残基 Ar_1 を表すことができ、かかる Ar_1 としては、例えば、ヒリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラ



但し、式中 θ はインドール残基又は炭素数5～14の芳香族酸基を表わし、 R_1 は同一若しくは異なり $R_{11}NR_{12}$ で表わされるアミノ基； $R_{13}-O-$ で表されるアルコキシ基； $R_{14}-S-$ で表されるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基； $-COOR_{15}$ もしくは $-OCOR_{16}$ で表されるエステル基； $-CONR_{17}$ R_{18} もしくは $-N(R_{19})COR_{20}$ で表わされるアミド基； R_{21} で表わされる炭化水素基；または、水素原子；を表わし； θ がインドール残基を表わすとき b は1であり、 θ が上記芳香族残基を表わすとき b は2であり、 a は0、1又は2である。で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式(2)



式中、 Ar は炭素数6～14の芳香族基を表し、

セン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。既中、ベンゼン、または、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

この場合の R_1 としては、前記基を示すが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-アロホキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-アロビル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、n-アロビルチオ基、フェニルチオ基らで表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、 Ar_1 の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、n-アロビルエステル基、n-ブチルエステル基、フェニルエステル基、のような $COOR_{15}$ で表されるエステル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、

ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $OCOR_{16}$ で表されるエステル基、 Ar_1 の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のような $-CONR_{17}R_{18}$ で表されるアミド基、あるいは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような $-HR_{19}COR_{28}$ で表されるアミド基、あるいは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、のような炭化水素基である。

またこの場合一般式 (1) において複数の R_1 のいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、 $-CH=CH-$ 基と p -位または、 \circ -位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、 p -位、及び \circ -位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高らしめるためには、分子構造として、大きな双極子を有することが必要であり、この目的の為に一般式は、シアノ基、カルボ

キシル基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分極が相互に干渉しあうためには、共役系が有ることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。

このために、共役長は余り長くてはならない。

この場合の一般式 (1) で表されるカルボン酸としては、例えば次の化合物を挙げができる。

3-フェニル-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、m-, \circ -置換

換誘導体：

3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ベンチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、m-, \circ -置換誘導体：

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブロピルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ベンチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、

3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、m-, \circ -置換誘導体：

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、m-, \circ -置換誘導体：

3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(\circ -ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、

3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジブロピルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、m-, \circ -置換誘導体：

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-アロビオニルアミドフェニル)-2-シアノアロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-ブロビルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-n-アントルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノアロベノン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノアロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-フェニル-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジアロビルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエ

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジアロビルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、

ン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体：

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

で表される置換フェニル 2-シアノ-2,4-ペンタチエン酸誘導体：

2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

それらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

リエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルチオフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロピルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及び

2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロピルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルフェニル)-2,4,6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体：

で表される置換フェニル 2,4,6-ヘブタトリエン酸誘導体：

3-(2-インドリル)-2-シアノアロベノン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノアロベノン酸、3-(5-クロロ-3-インドリル)-2-シアノアロベノン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(5-クロロ)

ロ 3-インドリル) - 2, 4-ペントデシル酸、
2-シアノ-7-(3-インドリル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-インドリル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-7-(5-クロロ-3-インドリル)-2, 4, 6-ペントトリエン酸。

一方、①がインドール残基を表わす場合、かかる一般式(1)における好ましい例示化合物として、

3-(3-インドリル)- α -シアノプロペノン酸、3-(2-インドリル)- α -シアノプロペノン酸、5-(3-インドリル)- α -シアノペントジエン酸-1, 3, 5-(2-インドリル)- α -シアノペントジエン酸-1, 3-、或は、インドール環の4位、5位、7位の位置にニトロ基を置換した上記カルボン酸、メトキシ基、エトキシ基を置換した上記カルボン酸、メチルチオエーテル基を置換した上記カルボン酸、4位にアセチルオキシ基を置換したカルボン酸類を好ましくあげる事ができる。

1, 4位、2, 6位、に位置する場合、アントラセン環では、1, 4位、9, 10位、2, 6位、に位置するような場合を例示する事が出来る。

かかる化合物(2)としては、つぎのものを挙げることができる。

p-ニトロアニソール、p-ニトロジメチルアニリン、p-ニトロモノメチルアニリン、p-ニトロフェニルメチルチオエーテル、p-ニトロアニリン、p-シアノアニソール、p-シアノジメチルアニリン、p-シアノモノメチルアニリン、p-シアノフェニルメチルチオエーテル、p-シアノアニリン、p-アセチルアニソール、p-アセチルジメチルアニリン、p-アセチルモノメチルアニリン、p-アセチルフェニルメチルチオエーテル、p-アセチルアニリン、p-トリフルオロアニソール、p-トリフルオロジメチルアニリン、p-トリフルオロモノメチルアニリン、p-トリフルオロメチルチオエーテル、p-トリフルオロアニリン、p-トリフルオロアセチルアニソール、p-トリフルオロアセチルジメチルアニリン

一方、一般式(2)においては、R₃、R₄、R₅は、各々、電子供与基、電子吸引基を表しているが、かかる官能基としては、R₃として、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、アルキルスルホニル基、プロピリル基、ブチリル基、モノクロルメチル基、ジクロルメチル基、の様な炭化水素基の一部をハロゲンに置換した化合物、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基の様に炭化水素基の水素がすべてハロゲン原子に置換したものらをあげる事が出来る。

R₄としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、メチロキシ基、エチロキシ基、アロボキシ基、メチルチオエーテル基、エチルチオエーテル基らを好ましく挙げられる。

また、R₃、R₄は、各々、電子供与基、電子吸引基を表しているので、相互に芳香環のパラ位、ペリ位に位置している事が必要である。かかる位置関係としては、芳香環がベンゼン環の場合は、パラ位であり、ナフタレン環の場合には、相互に、

シ、p-トリフルオロアセチルモノメチルアニリン、p-トリフルオロアセチルフェニルメチルチオエーテル、p-トリフルオロアセチルアニリン、p-スルホニルメチルアニリン。

本発明の固溶体は、一般式(1)のカルボン酸類と対称に置換基を有する一般式(2)の芳香族誘導体とが、モル比で、1:10~10:1から好ましく形成される。一般式(1)の化合物がインドール環を含むカルボン酸の場合、上記モル比は1:5~5:1が好ましい。

固溶体の形成は、溶融物、固相あるいは、適当な溶媒のなかでの混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラハイドロフランらの環状エーテル類を好ましくあげることができる。また、溶融から固溶体を形成する方法が、操作性的観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、余り高温で行うのは好ましくなく、構成する化合物の低い方の変化温度-融点付近に設定する事が、操作性からも、安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との固溶体は、結晶の形態をとり、形成性に優れ、各種業子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することが出来る。

(実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中%は、特に断わらない限り、重量基準である。また、実施例中、第2高調波の発生の測定は、次の様に行つた。すなわち、エス. ケー. クルツ (S.K.Kurtz)等によるジャーナルオブアプライドフィジクス (J.Appl.Phys.) 39巻3798ページ (1968年) 中に記載されている方法に準拠して、本発明の粉末に対して行つた。入射光源として、Nd:YAGレーザ (2kW/2Hzパルス) の1.06μの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した綠色光を検知することにより行つた。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例1 2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ヘンタジエノン酸(1)の合成

値のC: 55.02%, H: 2.7%, N: 12.84%とよい一致を示した。λ_{max}は、302nmであった。

参考例3 3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸(3)の合成

p-ニトロベンズアルデヒド29.76gを加えて、3,4-ジメトキシベンツアルデヒド25.38gを用いる以外は、実施例2と全く同様に、シアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液でおこない、得られる固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して、目的物19.84gを得た。融点206.1°C、元素分析値C: 61.94%, H: 4.78%, N: 6.04%となり、計算値のC: 61.79%, H: 4.76%, N: 6.01%とよい一致を示した。λ_{max}は、353nmであった。赤外吸収スペクトルには、波数2221にC≡N基、1596, 1573, 1512にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。同様の方法で、別表1の各種カルボン酸を合成した。

参考例4~9 各種カルボン酸化合物(4~9)の合成

参考例3と同様な方法で、第1表に示す各種カ

ルボン酸(化合物(4~9))(それぞれ参考例4~9に対応する)を合成した。

1.72gの水酸化ナトリウムの40ml水溶液にシアノ酢酸メチル2.51gを加え、更に搅拌下にp-メトキシシンナムアルデヒド2.76gくわえて、85°Cに加熱し、40時間搅拌を継続する。反応終了後、12Nの塩酸に加えて固体を回収する。この固体をメタノール/水混合溶媒で再結晶し、目的物2.7gを得た。このものの融点は、230°C、元素分析値C: 68.10%, H: 4.85%, N: 6.11%とよい一致を示した。吸収最大波長は、375nmであった。

(メタノール溶媒中)

参考例2 2-シアノ-3-(4-ニトロケイヒ酸)(2)の合成

12.77gの水酸化ナトリウムの400ml水溶液にシアノ酢酸メチル30.39gを溶解させた後、窒素雰囲気下にp-ニトロベンツアルデヒド29.76gを加え、51時間搅拌加熱還流を継続する。反応後、12Nの塩酸に加え、沈殿を回収する。この固体をメタノールから、再結晶を2回繰り返し、収率51%で結晶を得た。融点207°C、元素分析値C: 55.91%, H: 2.93%, N: 12.80%となり、計算

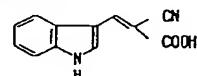
ルボン酸(化合物(4~9))(それぞれ参考例4~9に対応する)を合成した。

表 1

カルボン酸 化合物番号	構 造	融 点 °C	λ _{max}
* 4	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=C(CH ₃)COOH	229	320
* 5	(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH=C(CH ₃)COOH	226	399
* 6	(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH=CH-CH=C(CH ₃)COOH	288	440
7	H-C ₆ H ₄ -CH=C(CH ₃)COOH	210	295
8	H-C ₆ H ₄ -CH=CH-CH=CH=C(CH ₃)COOH	212	320
9	H-C ₆ H ₄ -CH=CH-CH-CH=C(CH ₃)COOH	238	360
**10	INDOLE-3-CH=C(CH ₃)COOH	254	380

* 4, 5, 6はいずれもp-置換

**10は下記式



実施例 1 固溶体の形成方法 (A)

参考例 1 で得られた、カルボン酸 (1) 2.0 g と p-ニトロジメチルアニリン 2.0 g を粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール 60ml に加熱、均一溶液を室温まで、冷却することで、4.0 g の黄色結晶を得た。この、固体を粉碎し第 2 高調波発性能を調べたところ、尿素の約 3 倍の強度を示した。

実施例 2 固溶体の形成方法 (B)

合成例 1 で得られた、カルボン酸 (1) 2.0 g と p-アセチルアニリン 2.0 g を粉末でよく混ぜ合わせ、これを 170 °C に 20 分静置する。混合系は、均一な液状となり、室温に冷却すると結晶固体が析出した。これをよく粉碎して、第 2 高調波発性能を調べたところ、尿素の約 8 倍の強度を示した。

実施例 3 ~ 14

第 1 表

実施例	加工物 (1) + 化合物 (2)	形成手法	(モル比)	SHG強度
3	カルボン酸 1 + p-アセチルアニリン	A	4.2	4
4	カルボン酸 1 + 5-ニトロ, 2-アミノフェノール	B	3.5	8
5	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	4.0	6
6	カルボン酸 10 + 4-メトキシ, 5-メチルアニリン	B	3.3	12
7	カルボン酸 9 + p-スルフォニルメチルアニリン	A	5.0	10
8	カルボン酸 5 + p-モノメチルニトロアニリン	A	2.5	3
9	カルボン酸 6 + p-ニトロジメチルアニリン	B	2.0	9
10	カルボン酸 7 + p-メトキシアニリン	B	0.5	6
11	カルボン酸 8 + p-トリフルオロアニリン	A	2.5	5
12	カルボン酸 4 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0	4
13	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0	6
14	カルボン酸 3 + p-メトキシアニリン	B	2.0	3

実施例 15 固溶体の形成方法 (A)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 2.0 g と p-ニトロアニリン 2.0 g を室温でよく混合し、窒素気流下 160 °C にて、20 分静置した。混合系は、一旦液状に変化し、室温に冷却することで固化し、結晶の形成が観測された。この状態で、粉碎し、第 2 高調波の発性の測定を行ったところ、Nd-YAGレーザの第 2 高調波に該当する緑色の発光が観測されその強度は、尿素の約 12 倍の強度を示した。

実施例 16 固溶体の形成方法 (B)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 2.0 g と p-ニトロアニリン 2.0 g を室温でよく混合し、20ml のエタノールを加えて、湯浴にて加熱冷却を行い針状結晶を得た。この結晶を乳鉢でよく粉碎し、第 2 高調波の発性能を測定したところ、緑色の発光が認められた。

実施例 17 ~ 24

実施例 15 の形成方法 (A)、または、実施例 16 の形成方法 (B) で第 2 表に示す、インドール誘

導体 (1) と芳香族誘導体 (2) との固溶体を作成し、その第 2 高調波 (SHG) 発生能を調べた。

第 2 表

実施例	化合物 (1) + 化合物 (2) : 形成手法 (重量比)	SHG強度
17	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-アセチルアニリン: A	6
18	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + 5-ニトロ, 2-アミノフェノール: A	4
19	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-ジメチルアミノアセトフェノン: A	8
20	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + 4-メトキシ, 5-メチルアニリン: A	3
21	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-スルフォニルメチルアニリン: A	3
22	3-(4-アセチルオキシインドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-ニトロアニリン: A	3
23	3-(3-インドリル)-2-シアノペンタジエン酸 + p-ニトロアニリン: A	9
24	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-メトキシアニリン: A	8

〔発明の効果〕

本発明のインドリルカルボン酸化合物と芳香族系からなる反転対称性のない結晶化合物は、非線形効果が大きいので、光データ処理、情報通信または、光通信システムにおいて用いられる光スイッチあるいは、光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子としてひろく利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 井理士 前田純博



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.